

SUR LA FORMATION
DE
DÉRIVÉS DIPHÉNYLIQUES

DISSERTATION

PRÉSENTÉE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BALE
POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

PAR

PAUL WERNER

DE MULHOUSE (ALSACE)

MULHOUSE
IMPRIMERIE VEUVE BADER ET C^{ie}

1890

SUR LA FORMATION
DE
DÉRIVÉS DIPHÉNYLIQUES

DISSERTATION

PRÉSENTÉE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BÂLE
POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

PAR

PAUL WERNER

DE MULHOUSE (ALSACE)

MULHOUSE
IMPRIMERIE VEUVE BADER ET C^{ie}

—
1890

A mes chers Parents

Témoignage de profonde reconnaissance.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A mon excellent maître

Monsieur le Professeur Dr E. Moelling

Directeur de l'Ecole de chimie de Mulhouse

*Faible témoignage de mes vifs sentiments d'affection
et de reconnaissance.*

Une classe de matières colorantes qui depuis une dizaine d'années a acquis une énorme importance, tant au point de vue pratique qu'au point de vue théorique, est celle des colorants azoïques.

Ces colorants, qui se comptent actuellement par milliers dont quelques centaines au moins se trouvent dans le commerce, étaient employés jusqu'en 1884 presque exclusivement dans la teinture de la laine et de la soie. On n'en connaissait qu'un petit nombre qui pouvait s'employer dans la teinture du coton : c'étaient quelques colorants à caractère acide comme les crocéïnes, les orangés¹ et les écarlates de Biebrich se fixant sur mordant métallique et quelques autres fortement basiques comme la chrysoïdine et le brun Bismarck se fixant sur tannin.

Un immense progrès fut réalisé en 1883 par la découverte des couleurs de benzidine, tirant, comme quelques colorants naturels connus de longue date, la curcumine, la carthamine et la bixine, directement sur coton sans nécessiter l'intervention d'un mordant quelconque et résistant très bien au savon.²

¹ Obtenus par l'action du chlorure de diazobenzol sur l'acide β -naphtholmonosulfonique de Schæffer et des acides amidobenzoïques diazotés sur le β -naphthol ou la diphénylamine.

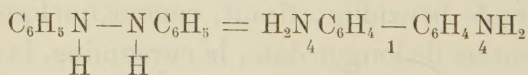
² On trouve dans quelques traités l'indication que certains colorants fortement basiques, comme le bleu méthylène et la safranine, tirent directement, il est vrai, en nuances faibles, sur coton non mordancé. Ce fait est inexact. La cellulose pure, telle qu'on l'obtient par précipitation de sa solution dans l'oxyde de cuivre ammoniacale, ne se teint absolument pas en ces colorants. Le fait que le coton ordinaire attire légèrement ces derniers est dû à un peu d'oxycellulose formée lors du blanchiment.

Malgré leur excessive sensibilité vis-à-vis des acides même dilués et leur manque de solidité vis-à-vis de la lumière, les premiers colorants directs eurent néanmoins beaucoup de succès, vu la facilité d'application et l'économie de temps et de main-d'œuvre ; en outre, la voie étant tracée, ils furent bientôt suivis d'un grand nombre de colorants analogues ne montrant plus que faiblement cet inconvénient.

Ces colorants directs ont ceci de particulier, c'est qu'ils dérivent, à part quelques exceptions, tous d'une même substance-mère formée de deux noyaux benzoliques directement reliés entre eux, le diphényle.

Ces dérivés diphényliques ne s'obtiennent cependant pas, comme on pourrait le croire, en prenant comme point de départ le diphényle, mais en utilisant une transposition curieuse : celle des dérivés hydrazoïques en bases diphényliques.

On sait que l'azobenzol traité par un réducteur alcalin additionne deux atomes d'hydrogène en se transformant en hydrazobenzol, lequel, soumis à l'action des acides, se transpose facilement en une base diamidée, la benzidine :



Si dans l'azobenzol l'une des deux positions para vis-à-vis du groupement azoïque est occupée, la transposition est moins nette ; à côté du produit de transposition il se forme toujours, en quantité plus ou moins grande suivant les conditions, les amines correspondantes et du dérivé azoïque régénéré.

Si enfin les deux positions para sont occupées, la transposition n'a lieu que dans une mesure extrêmement restreinte.

Tandis que tous les homologues de l'azobenzol dans lesquels les deux positions para vis-à-vis des deux azotes sont libres se réduisent et se transposent avec la même facilité que

l'azobenzol lui-même, certains autres dérivés, bien qu'ayant aussi ces deux positions libres, font exception à la règle. Ainsi les dérivés azoïques, dans lesquels un hydrogène est substitué par un hydroxyle ne se laissent pas réduire et transposer, mais se scindent immédiatement en amine et amidophénol. La transposition a cependant de nouveau lieu si l'on remplace préalablement l'hydrogène de l'hydroxyle par un radical alcoolique tel que le méthyle ou l'éthyle. C'est ce que nous allons voir dans la suite en étudiant les différentes éthers oxyazoïques.

Phényle- et tolyle-azophénols et crésols

Ethers oxyazoïques et leur transposition

A. Ethers des dérivés oxyazoïques obtenus par l'action des dérivés diazoïques sur le phénol

L'oxyazobenzol traité par le sulfhydrate donne directement de l'aniline et du paramidophénol sans que l'on puisse arriver à isoler un dérivé hydrazoïque. Il se scinde de même quand on essaye de le transposer, d'après la méthode de M. Schultz, en dérivé diphénylique.

La réduction en dérivé hydrazoïque et sa transposition s'effectuent cependant assez bien quand on remplace dans l'oxyazobenzol l'hydrogène de l'hydroxyle par un radical alcoolique tel que le méthyle ou l'éthyle. On obtient ainsi, soit en traitant l'éther de l'oxyazobenzol d'après la méthode de M. Schultz par le chlorure stanneux¹, soit en traitant le dérivé hydrazoïque par l'acide, une base diphénylique de constitution probablement analogue à celle de la diphényline. La transposition se fait le mieux en solution alcoolique par l'acide chlorhydrique dilué. En employant de l'acide chlorhydrique assez concentré, comme pour la transposition de l'hydrazobenzol, il se forme, à côté, des masses de goudrons et de colorants bleuâtres, dont on ne parvient qu'avec peine

¹ BOHN, *Inauguraldissertation*. Zürich 1883.

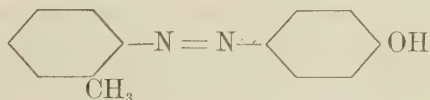
à séparer la base transposée. L'homologue supérieur de l'oxyazobenzol, l'

Orthotolyleazophénol

se comporte absolument de même. Il se prépare d'après le procédé usuel en faisant réagir une molécule d'orthotoluidine diazotée sur une molécule de phénol en solution légèrement alcaline. On laisse reposer quelque temps le liquide alcalin, on filtre pour séparer le dérivé disazoïque qui se forme toujours à côté en quantité plus ou moins grande et précipite l'orthotolyleazophénol par l'acide. La séparation complète de ce dernier n'est pas immédiate et il est recommandable de ne filtrer qu'au bout de quelques heures au moins. Au bout de ce temps le dérivé oxyazoïque, qui s'était séparé en partie en flocons, en partie à l'état finement divisé, se sera pris en cristaux ne traversant plus le filtre en calicot. L'orthotolylazophénol ne cristallise pas bien de l'alcool dont il se sépare sous forme de gouttelettes huileuses. On le recristallise le mieux d'un mélange de benzine et de ligroïne, d'où il cristallise en grandes tables pointues rouges foncées ou, si la solution est diluée et contient beaucoup de ligroïne, en paillettes orangées.

L'orthotolylazophénol fond à 102°-103°. Il est très facilement soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine et les alcalis, peu soluble dans l'eau et la ligroïne.

Sa formule



s'est trouvé confirmée par l'analyse élémentaire :

1° 0,2419 gr. de substance ont fourni 0,6498 gr. d'acide carbonique et 0,1265 gr. d'eau ;

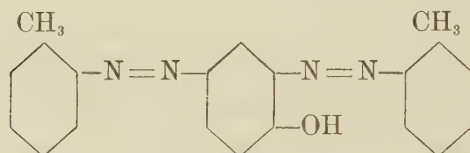
2° 0,3027 gr. de substance ont fourni 35 cm³ d'azote sous

la pression barométrique de 744^{m/m} et à la température de 19°C. Soit :

	Calculé pour $C_{13}H_{13}ON_2$	Trouvé	
		I	II
C.....	73,59 %	73,26 %	—
H.....	5,66 %	5,81 %	—
N.....	13,20 %	—	13,— %

A côté de l'orthotolylazophénol il se forme toujours, suivant les conditions, en quantité plus ou moins grande, de l'

Orthotolyledisazophénol



Ce dérivé se prépare en faisant réagir deux molécules de chlorure de diazoorthotoluol sur le phénol en solution alcaline. Le précipité est lavé à l'alcali dilué, à l'eau et finalement à l'alcool dilué jusqu'à ce que le liquide ne se colore plus. On le sèche ensuite et le recristallise d'un mélange d'alcool et de chloroforme. On obtient le disorthotolyleazophénol sous forme de fines aiguilles brunes difficilement solubles dans l'alcool dilué et l'alcali dilué, insolubles dans l'eau, facilement solubles dans le chloroforme et la soude alcoolique. Le point de fusion primitif 130° a pu être relevé par de nombreuses recristallisations à 146°.

La combustion de ce corps a fourni les chiffres suivants :

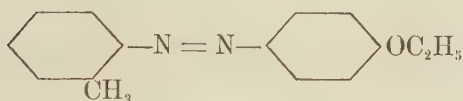
1° 0,2434 gr. de substance ont donné 0,6470 gr. d'acide carbonique et 0,1205 gr. d'eau ;

2° 0,1965 gr. de substance ont donné 29,8 cm³ d'azote à

la température de 21°C et sous la pression barométrique de 740^{m/m}. Soit :

	Calculé pour $C_{20}H_{18}ON_4$	Trouvé	
		I	II
C.....	72,73 %	72,49 %	—
H.....	5,45 %	5,50 %	—
N.....	16,97 %	—	16,79 %

Orthotolylazophénétol



L'éther éthylique de l'orthotolylazophénol se prépare en dissolvant 1 molécule de ce dernier dans de l'alcool absolu, ajoutant une solution d'éthylate de sodium obtenue en dissolvant 1 molécule de sodium dans de l'alcool éthylique absolu et puis 1 molécule de bromure d'éthyle (20 % d'excès). On chauffe le tout environ 3 heures au réfrigérant à reflux, puis on distille l'alcool et l'excès de bromure d'éthyle, et lave le résidu à l'alcali dilué et l'eau. On le purifie par recristallisations de l'alcool. Il forme des lamelles jaunes orangées, peu solubles dans l'eau, facilement solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme et fusibles à 53°.

La transposition de cet éther se fait de la même manière que celle de l'oxyazobenzol éthérifié.

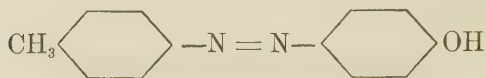
L'analyse élémentaire a donné les résultats suivants :

1° 0,1894 gr. de substance ont fourni 0,5188 gr. d'acide carbonique et 0,1159 gr. d'eau ;

2° 0,3167 gr. de substance ont fourni 33,8 cm³ d'azote à la température de 20°C et sous la pression barométrique de 741^{m/m}. Soit :

	Calculé pour $C_{15}H_{16}ON_2$	Trouvé	
		I	II
C.....	75,— %	74,70 %	—
H.....	6,66 %	6,79 %	—
N.....	11,67 %	—	11,89 %

Paratolylazophénol



Le paratolylazophénol a été obtenu en premier par MM. Heumann et Oeconomides ¹ en transposant le diazoamidoparatoluol avec le phénol. Il se prépare plus simplement de la manière suivante :

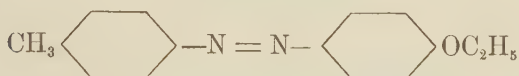
On dissout une partie de paratoluidine dans de l'eau additionnée de 2 1/2 parties d'acide chlorhydrique, refroidit le mélange et y laisse couler lentement une solution de 2/3 partie de nitrite de soude. Quand tout le nitrite est introduit on laisse reposer quelque temps et verse ensuite le liquide dans une solution étendue de 0,95 partie de phénol et 2 parties de soude caustique commerciale. Au bout d'une demi-heure on filtre si c'est nécessaire et précipite la solution par l'acide dilué. On filtre de nouveau sur calicot, le mieux après avoir laissé un peu reposer, lave à l'eau et exprime. On obtient ainsi le paratolylazophénol sous forme d'une poudre volumineuse de couleur brique que l'on purifie par cristallisation de l'alcool dilué. Cristallisé de beaucoup d'alcool dilué le paratolylazophénol forme des paillettes jaunes claires, cristallisé lentement de l'alcool concentré il forme de gros prismes orangés possédant un magnifique reflet bleu. Il fond à 151°, est peu soluble dans l'eau, un peu plus soluble dans l'alcool

¹ *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, XX, 905^a.

froid, facilement soluble dans l'alcool bouillant, l'éther, le chloroforme, la benzine et les alcalis.

Le rendement en paratolylazophénol a été de 95 % du rendement théorique.

Paratolylazophénétol



Pour étherifier le paratolylazophénol on dissout ce dernier dans l'alcool absolu, l'additionne d'une molécule de potasse caustique ou d'une solution d'éthylate de sodium préparée avec $\frac{1}{2}$ molécule de sodium, et ensuite de la quantité nécessaire de bromure d'éthyle en léger excès ($1\frac{1}{4}$ molécule au lieu d'une). On chauffe maintenant 7 à 8 heures au réfrigérant à reflux. Au bout de ce temps l'éthérification est complète, ce dont on s'aperçoit facilement au changement de coloration du liquide. On chasse par distillation l'excès de bromure d'éthyle et la plus grande partie de l'alcool, puis on verse le reste dans de l'alcali dilué. L'éther se sépare alors, souvent à l'état d'huile qui ne se prend qu'au bout d'un certain temps; l'oxyazo non étherifié reste à l'état de sel de soude en solution. On filtre l'éther, le lave bien à l'eau et le recristallise de l'alcool.

Le paratolylazophénétol est insoluble dans l'eau et les alcalis, pas trop soluble dans l'alcool froid, facilement dans l'alcool bouillant, le chloroforme, etc. Recristallisé de l'alcool additionné d'un peu d'eau il forme de grandes paillettes jaune d'or, fusibles à 121-122°.

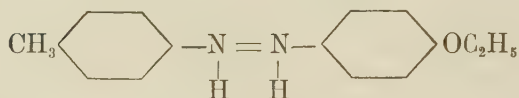
L'analyse élémentaire a fourni les résultats suivants :

1° 0,1588 gr. de substance ont donné 0,4355 gr. d'acide carbonique et 0,0981 gr. d'eau;

2° 0,1723 gr. de substance ont donné 18,6 cm³ d'azote à la température de 22° et sous la pression barométrique de 738^m/m.

	Calculé pour C ₁₅ H ₁₆ N ₂ O	Trouvé	
		I	II
C.....	75,— %	74,79 %	—
H.....	6,67 %	6,86 %	—
N.....	11,67 %	—	11,86 %

Paratolyldiazophénétol



La réduction du paratolyldiazophénétol en dérivé hydrazoïque s'effectue le mieux au moyen du sulphydrate. A cet effet on dissout le paratolyldiazophénétol dans la quantité nécessaire d'alcool ordinaire, ajoute à la solution de l'ammoniaque concentrée, tant que le trouble formé se redissout à chaud. On fait alors passer à travers le liquide, que l'on chauffe doucement au bain-marie, un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à ce que la couleur primitive ait passé de l'orange au jaune. Par refroidissement et addition d'un peu d'eau le dérivé hydrazoïque se sépare sous forme de longues lamelles délicates qui se colorent facilement à l'air, surtout à l'état humide ou en solution alcoolique, en se réoxydant en dérivé azoïque.

Le paratolyldiazophénétol est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, facilement dans l'alcool bouillant.

L'analyse élémentaire du produit fraîchement préparé a donné les résultats suivants :

1° 0,2145 gr. de substance ont fourni 0,5836 gr. d'acide carbonique et 0,1353 gr. d'eau ;

2° 0.1788 gr. de substance ont fourni 18,7 cm³ d'azote à la température de 17° et sous la pression barométrique de 731^{m/m}.

	Calculé pour $C_{15}H_{18}N_2O$	Trouvé	
		I	II
C.....	74,30 %	74,20 %	—
H.....	7,44 %	7,01 %	—
N.....	11,58 %	—	11,67 %

Traité par l'acide dilué le paratolyldiazophénétol se transpose aussi peu que le parahydrazotoluol, mais se scinde en deux molécules d'amines en même temps qu'une quantité égale est oxydée en paratolylazophénétol.

La méthode de M. Schultz, traitement du dérivé azoïque en solution alcoolique par le chlorure stanneux, n'a non plus donné de résultat.

B. Oxyazo obtenus par l'action de l'aniline, l'ortho- et la paratoluidine diazotées sur l'orthocrésol et éthers correspondants

Les éthers du phényl- et des tolylazoorthocrésol ne peuvent s'obtenir par l'action de l'aniline ou des toluidines diazotées sur les éthers de l'orthocrésols, mais se préparent par éthérification du phényl- ou des tolylazoorthocrésols tout formés, comme c'est en général le cas pour les éthers des dérivés oxyazoïques.

Du reste, le plus simple des éthers de l'orthocrésol, l'éther méthylique, n'était pas connu jusqu'à présent. Pour compléter la série des éthers de l'orthocrésol, j'ai jugé intéres-

sant de préparer cet éther méthylique et d'en étudier les propriétés, bien qu'il ne soit pas directement en rapport avec ce travail.

Ether méthylique de l'orthocrésol



Cet éther se prépare de la façon suivante : On chauffe 22 gr. d'orthocrésol avec environ 50 gr. d'alcool méthylique contenant 5 gr. de sodium métallique et avec 35 gr. d'iodure de méthyle pendant 8 à 10 heures en tube scellé à 100°. Puis on distille avec un appareil Lebel l'excès d'iodure de méthyle et l'alcool, reprend le résidu à l'éther et lave la solution éthérée à la soude caustique et à l'eau. La solution éthérée est ensuite séchée par le chlorure de calcium et fractionnée. Purifié par distillation fractionnée l'éther méthylique de l'orthocrésol forme un liquide très mobile et parfaitement incolore. Il ne se colore pas à l'air et à la lumière. Il se distingue par sa volatilité, déjà à l'air et avec vapeurs d'alcool, dont il faut tenir compte dans sa préparation. Il est insoluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, etc. Les alcalis et l'acide chlorhydrique concentrés ne l'attaquent pas sensiblement même à l'ébullition.

Sa densité, prise au moyen de la balance de Westphal, est de 0,9853 à 15°C.

Il distille sans décomposition à 167-168° (corr.)

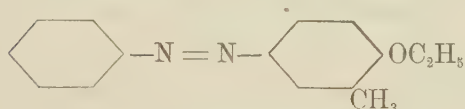
Non corrigé.....	164-165°
Colonne extérieure	95-165°
Température moyenne de la colonne.	20°
Pression barométrique	730 ^{m/m}

L'analyse élémentaire a fourni les résultats suivants :

0,2480 gr. de substance ont donné 0,7131 gr. d'acide carbonique et 0,1786 gr. d'eau, soit :

	Calculé pour $C_8H_{10}O$	Trouvé
C	78,68 %	78,42 %
H	8,11 %	8,— %

Phénylazoorthocrésol



Le *phénylazoorthocrésol* s'obtient d'après les indications de MM. Nœlting et Kohn¹ en faisant réagir une molécule de chlorure de diazobenzol sur la solution alcaline d'une molécule d'orthocrésol. Après avoir laissé reposer le mélange quelque temps on précipite le phénylazoorthocrésol par l'acide. On le filtre, lave et recristallise de l'alcool dilué.

La détermination d'azote de ce produit a donné les résultats suivants :

0,2044 gr. de substance ont fourni 25,2 cm³ d'azote à la température de 26° et sous une pression barométrique de 739^m/m, soit :

	Théorie	Expérience
C	73,59 %	—
H	5,66 %	—
N	13,20 %	13,28 %

L'éther du *phénylazoorthocrésol* fut préparé en dissolvant 10 gr. du dérivé oxyazoïque dans la quantité nécessaire d'alcool absolu, y ajoutant l'éthylate de sodium obtenu en dis-

¹ *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, XVII, 363^a.

solvant 1,1 gr. de sodium métallique dans 15 gr. d'alcool absolu et 7 gr. de bromure d'éthyle. On chauffe sur bain-marie à l'ébullition avec réfrigérant à reflux. Au bout de peu de temps il se sépare du bromure de sodium et la couleur rouge du liquide passe à l'orangé. Quand la coloration du liquide est franchement orangée, ce qui a lieu au bout de 2 à 3 heures, on interrompt l'opération, distille l'excès de bromure d'éthyle et d'alcool, lave le résidu à la soude caustique diluée et puis à l'eau, sèche et recristallise de l'alcool. On obtient ainsi l'éther en fines aiguilles jaunes orangées ou en gros prismes orangés foncés, suivant que l'on recristallise de beaucoup d'alcool additionné d'une petite quantité d'eau ou de peu d'alcool concentré. Il fond à 59°, est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine.

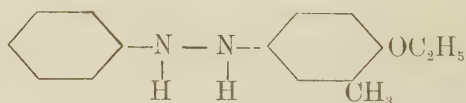
L'analyse élémentaire a donné les résultats suivants :

1° 0,2587 gr. de substance ont fourni 0,7116 gr. d'acide carbonique et 0,1579 gr. d'eau ;

2° 0,2662 gr. de substance ont fourni 28,8 cm³ d'azote à la température de 21° et sous une pression barométrique de 739^m/^m.

	Calculé pour C ₁₅ H ₁₆ N ₂ O	Trouvé	
		I	II
C.....	75,— %	75,02 %	—
H.....	6,67 %	6,78 %	—
N.....	11,68 %	—	11,96 %

Dérivé hydrazoïque du phénylazoorthocrésétol



Traité en solution alcoolique ammoniacale au bain-marie par l'hydrogène sulfuré jusqu'au passage de la coloration

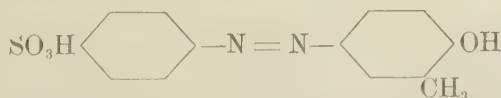
orangée au jaune clair. L'éther du phénylazoorthocrésol se transforme en son dérivé hydrazoïque. Ce dernier se sépare par refroidissement du liquide sous forme de grandes paillettes minces et délicates fusibles à 76°. Elles sont insolubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool concentré, facilement dans l'alcool bouillant. A l'air, surtout à l'état humide ou en solution alcoolique et à chaud, elles s'oxydent rapidement en régénérant le dérivé azoïque.

Sous l'influence de l'acide chlorhydrique à chaud le dérivé hydrazoïque se transpose en chlorhydrate de la base diphenylique en même temps qu'il se forme une matière colorante bleue. Pour éliminer cette dernière on évapore l'excès d'acide et fait bouillir le résidu avec du noir animal. Par refroidissement le chlorhydrate se sépare alors sous forme d'une poudre cristalline presque incolore.

La transposition s'effectue cependant bien plus nettement en traitant le dérivé azoïque en solution alcoolique par le chlorure stanneux fortement acide à froid. On laisse reposer quelques jours, puis on précipite, après avoir bien dilué la solution, l'étain à chaud par l'hydrogène sulfuré et concentre dans un courant de ce même gaz. Il se sépare alors, par refroidissement du liquide fortement acide, des aiguilles blanches que l'on sépare par filtration. On les purifie en les dissolvant dans peu d'eau bouillante et complétant la cristallisation en saturant le liquide par l'acide chlorhydrique gazeux sec.

Dérivé sulfoné du phénylazoorthocrésol et son éther méthylique

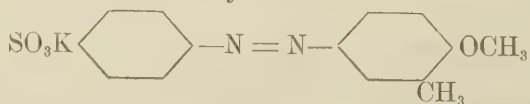
Le sulfophénylazoorthocrésol



s'obtient facilement d'après les indications de MM. Noëlting

et Kohn¹ en introduisant de l'acide diazobenzolsulfonique (préparé en laissant couler lentement dans de l'acide sulfurique dilué contenant 25 gr. d'acide ordinaire et refroidi, un mélange de 46 gr. de sulfanilate de soude, 14 gr. de nitrite de soude dissous dans la quantité nécessaire d'eau) dans une solution alcaline de 21 gr. d'orthocrésol et de 42 gr. de potasse caustique solide dans 420 cm³ d'eau. On laisse reposer le mélange, qui se colore en rouge vif, environ $\frac{3}{4}$ d'heure et sursature ensuite à l'ébullition par l'acide acétique. Par refroidissement il se sépare alors, au bout de peu de temps, une quantité de paillettes jaunes qui forment le sel acide de potasse de l'acide phénylazoorthocrésolsulfonique. On le sépare du liquide par filtration et le recristallise de l'eau bouillante additionnée de noir animal. En travaillant ainsi et avec les quantités indiquées j'ai obtenu 65 gr. de sel acide de potassium C₁₃H₁₁N₂SO₄K.

Pour étherifier le sulfophénylazoorthocrésol 10 gr. du sel acide de potassium furent dissous dans 80 gr. d'alcool méthylique, additionnés de la quantité théorique de potasse caustique solide pour former le sel neutre et ensuite de 6 gr. d'iodure de méthyle. Le tout est maintenant chauffé en autoclave à 100-110° pendant 1 $\frac{1}{2}$ à 2 heures. Des essais ont démontré qu'il est nuisible de chauffer trop longtemps ou à température plus élevée (150°). Le produit de réaction est débarrassé de l'excès d'iodure de méthyle et d'alcool par distillation au bain-marie. Le résidu coloré en brun contient, à côté d'iodure de potassium, le sel de potassium du sulfophénylazoorthocrésol méthylé :



que l'on purifie par cristallisation de l'eau bouillante additionnée de noir animal et d'un peu de potasse caustique.

¹ *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, XVII, 363^a.

Le *sel de potassium* forme de grandes paillettes jaunes brillantes, un peu solubles dans l'eau froide, facilement dans l'eau bouillante, insolubles dans l'éther.

Ce sel se distingue du produit non éthérifié en ce qu'il se dissout en jaune clair dans l'eau bouillante, coloration qui ne passe pas au rouge par addition d'alcali, ainsi que c'est le cas pour ce dernier.

Le sel de potassium cristallise avec 3 molécules d'eau de cristallisation qui partent en partie déjà à l'air sec et complètement à 110°.

1,0485 gr. de substance séchée à 110° ont perdu 0,1435 gr. d'eau.

	Théorie pour $C_{14}H_{13}SO_4N_2K + 3H_2O$	Expérience
H_2O	13,57 %	13,72 %

0,5891 gr. de substance séchée à 110° ont fourni 0,1503 gr. de sulfate de potasse.

	Théorie pour $C_{14}H_{13}SO_4N_2K$	Expérience
K.....	11,33 %	11,43 %

Le *sel ammoniacal* forme de magnifiques paillettes jaunes. Il s'obtient en saturant l'acide sulfonique par l'ammoniaque.

Le *sel de sodium* est un peu plus soluble dans l'eau froide que le sel de potassium, mais lui ressemble sans cela sous tous les rapports.

Le *sel de baryum* s'obtient en traitant la solution bouillante du sel de potassium par le chlorure de baryum ou l'acide sulfonique libre au bouillon par le chlorure de baryum. Il forme des paillettes jaunes claires, très peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau bouillante.

Les *sels des métaux lourds* sont insolubles :

avec le sulfate de cuivre on obtient un précipité cristallin, jaune verdâtre,	
avec le chlorure ferrique » » » »	amorphe, orange,
avec le nitrate d'argent » » » »	jaune, orangé,
avec l'acétate de plomb » » » »	volumineux, jaune clair.

L'*acide libre* s'obtient en ajoutant à la solution du sel de potassium de l'acide sulfurique sans excès et évaporant à cristallisation. Il forme des aiguilles jaunes orangées, facilement solubles dans l'eau et l'alcool, presque insolubles dans l'éther. Sa solution aqueuse a servi à produire les réactions mentionnées plus haut.

L'analyse élémentaire de l'acide libre a donné les chiffres suivants :

1° 0,2453 gr. de substance, comburée avec du chromate de plomb, ont fourni 0,4363 gr. d'acide carbonique et 0,0876 gr. d'eau ;

2° 0,3174 gr. de substance ont fourni 23,8 cm³ d'azote à la température de 19° et sous la pression atmosphérique de 737^m/m. Soit :

	Calculé pour $C_{14}H_{11}SO_4N_2$	Trouvé	
		I	II
C.....	48,83 %	48,51 %	—
H.....	3,78 %	3,97 %	—
N.....	8,13 %	—	8,35 %

Orthotolylazoorthocrésol



S'obtient en faisant réagir l'orthotoluidine diazotée (11 gr. d'orthotoluidine, 100 cm³ d'eau, 25 gr. d'acide chlorhydrique, 3,5 gr. de nitrite de soude) sur une solution alcaline d'orthocrésol (11 gr.) et précipitant ensuite par l'acide. On filtre, exprime et recristallise de l'alcool.

On obtient ainsi l'orthotolylazoorthocrésol sous forme de beaux cristaux prismatiques rouges fusibles à 132°. Pulvérisés ils forment une poudre jaune. Par évaporation lente

de la solution benzolique on obtient de grandes pyramides tronquées.

Cet oxyazo est insoluble dans l'eau, soluble dans les alcalis, l'alcool, l'éther, la benzine.

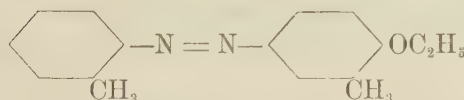
Son analyse a donné les résultats suivants :

1° 0,1735 gr. de substance ont fourni 0,4719 gr. d'acide carbonique et 0,0976 gr. d'eau ;

2° 0,2473 gr. de substance ont fourni 28,2 cm³ d'azote à la température de 21° et sous la pression barométrique de 743^m/m. Soit :

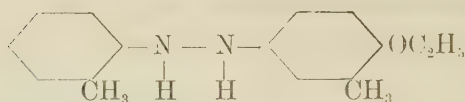
	Calculé pour C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O	Trouvé	
		I	II
C.....	74,33 %	74,18 %	—
H.....	6,19 %	6,25 %	—
N.....	12,39 %	—	12,68 %

Orthotolylazoorthocrésétol



5 gr. d'orthotolylazoorthocrésétol sont dissous dans la quantité nécessaire d'alcool absolu : on y ajoute une solution d'éthylate de sodium obtenue en dissolvant 1/2 gr. de sodium métallique dans 10 cm³ d'alcool absolu et 2 1/2 gr. de bromure d'éthyle, puis on chauffe au réfrigérant à reflux sur bain-marie jusqu'à ce que la coloration du liquide passe à l'orangé. On distille alors l'excès de bromure d'éthyle et l'alcool et lave le résidu à l'eau alcaline et ensuite à l'eau pure. L'éther de l'orthotolylazoorthocrésétol se sépare sous forme d'une huile épaisse de couleur orangée restant liquide à la température ordinaire. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, la benzine, l'éther.

Orthotolylehydrazoorthocrésétol



S'obtient en réduisant le dérivé azoïque en solution alcoolique ammoniacale par l'hydrogène sulfuré. Par refroidissement, si le liquide était assez concentré, ou par addition d'un peu d'eau, le dérivé hydrazoïque se sépare à l'état cristallisé. On le filtre, le lave vite par un peu d'alcool et le sèche dans le vide sur de la porcelaine poreuse. Il forme des cristaux blancs, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, s'oxydant rapidement à l'air avec liquéfaction en dérivé azoïque. Il fond en se décomposant par oxydation à 78° (non corrigé).

Un dosage d'azote du produit fraîchement préparé a donné les résultats suivants :

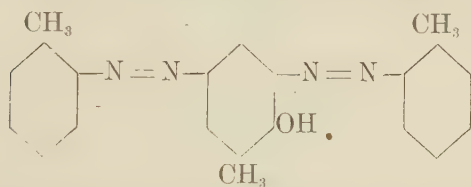
0,2147 gr. de substance ont donné 21,4 cm³ d'azote à la température de 20° et sous la pression barométrique de 745^m/m.

	Calculé	Trouvé
N	10,94 %	11,17 %

Ce dérivé hydrazoïque est trop facilement oxydable pour pouvoir se transposer facilement par l'acide. On opère plus avantageusement d'après la méthode de M. Schultz. On dissout l'orthotolylazoorthocrésétol dans de l'alcool et y ajoute le chlorure stanneux en solution fortement acide. On modère l'échauffement du liquide et laisse reposer quelques jours jusqu'à ce que la coloration du liquide ait passé du jaune orangé au brun clair. On chauffe alors encore un peu doucement, dilue de beaucoup d'eau et précipite l'étain à tiède par l'hydrogène sulfuré. Par concentration il se sépare du

liquide fortement acide le chlorhydrate de la base, sous forme de fines aiguilles blanches que l'on purifie en les dissolvant à chaud dans peu d'eau et précipitant par l'acide chlorhydrique gazeux.

Orthotolyledisazoorthocrésol



A côté de l'orthotolylazoorthocrésol on obtient en petite quantité un autre produit peu soluble dans les alcalis dilués à froid et moins soluble dans l'alcool que ce premier. L'analyse a démontré que c'était le dérivé disazoïque correspondant.

Ce dernier se prépare en faisant réagir deux molécules d'orthotoluidine diazotée sur la solution alcaline d'une molécule d'orthocrésol. Si le liquide ne renferme pas un très grand excès d'alcali, le dérivé disazoïque se sépare sous forme d'un précipité amorphe et volumineux de la solution alcaline. On le sépare par filtration, on le lave à l'alcali dilué, l'eau et l'alcool un peu dilué. Au lieu de le laver simplement à l'alcool, il est préférable de le faire bouillir avec de l'alcool additionné d'un peu d'eau et de filtrer après refroidissement. Le dérivé monoazoïque reste alors dans la solution. On recristallise finalement le disazo d'un mélange d'alcool et de chloroforme.

L'orthotolyledisazoorthocrésol forme de longues aiguilles enclievêtrées extrêmement fines de couleur brune-foncée et fusibles à $148\frac{1}{2}^{\circ}$. Il est insoluble dans l'eau, les alcalis dilués à froid, peu soluble dans l'alcool froid, guère plus dans l'al-

cool bouillant, facilement soluble dans la benzine, le chloroforme et les alcalis alcooliques.

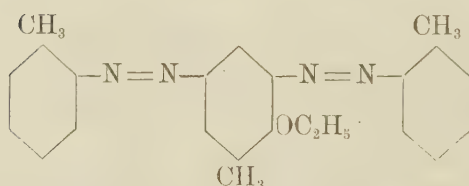
Son analyse a fourni les résultats suivants :

1° 0,1752 gr. de substance ont donné 0,4690 gr. d'acide carbonique et 0,0934 gr. d'eau ;

2° 0,2697 gr. de substance ont donné 39,1 cm³ d'azote à la température de 22°C et sous la pression barométrique de 746^m/m. Soit :

	Calculé pour C ₂₁ H ₂₀ N ₄ O	Trouvé	
		I	II
C.....	73,28 %	73,01 %	—
H.....	5,81 %	5,92 %	—
N.....	16,27 %	—	16,09 %

Orthotolyledisazoorthocrésétol



Cet éther se prépare en traitant le dérivé disazoïque précédent en solution alcoolique par l'éthylate de soude et le bromure d'éthyle et chauffant au bain-marie.

Il se distingue du produit non étherifié par son insolubilité même dans les alcalis à chaud et sa plus grande solubilité dans l'alcool ordinaire. Cette dernière propriété est utilisée pour sa purification.

L'orthotolyledisazoorthocrésétol forme de longues aiguilles fines dorées fusibles à 102°. Il est insoluble dans l'eau, les alcalis, soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine.

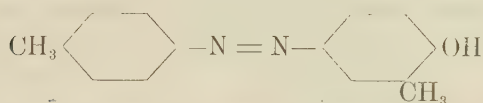
Sa combustion a fourni les résultats suivants :

1° 0,2058 gr. de substance ont donné 0,5589 gr. d'acide carbonique et 0,1182 gr. d'eau ;

2° 0,2732 gr. de substance ont donné 37,7 cm³ gr. d'azote à la température de 26° et sous la pression barométrique de 747^m/m. Soit :

	Calculé pour C ₂₃ H ₂₄ N ₄ O	Trouvé	
		I	II
C.....	74,19 %	74,06 %	
H.....	6,45 %	6,38 %	
N.....	15,05 %	—	15,03 %

Paratolylazoorthocrésol



En faisant réagir une molécule de paratoluidine diazotée sur la solution alcaline d'orthocrésol, exactement comme il a été indiqué pour l'orthotolylazoorthocrésol, on obtient le paratolylazoorthocrésol sous forme de cristaux orangés brillants, fusibles à 163° et montrant sans cela les mêmes propriétés que son isomère ortho. Il est insoluble dans l'eau, facilement soluble dans les alcalis, l'alcool, l'éther, le chloroforme, etc.

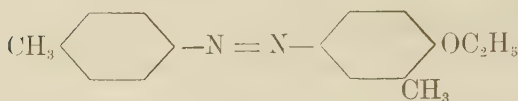
L'analyse a fourni les résultats suivants :

1° 0,2370 gr. de substance ont donné 0,6432 gr. d'acide carbonique et 0,1348 gr. d'eau ;

2° 0,2951 gr. de substance ont donné 32,9 cm³ d'azote à la température de 20° et sous la pression barométrique de 743^m/m. Soit :

	Calculé pour C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O	Trouvé	
		I	II
C.....	74,33 %	74,01 %	—
H.....	6,19 %	6,32 %	—
N.....	12,39 %	—	12,46 %

Paratolylazoorthocrésétol



Cet éther a été obtenu en traitant le paratolylazoorthocrésol en solution dans l'alcool absolu par la quantité théorique d'éthylate de sodium et de bromure d'éthyle en petit excès (20 %).

Il forme des aiguilles jaunes-orangées, fusibles à 73-74°, insolubles dans l'eau et les alcalis, facilement solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine.

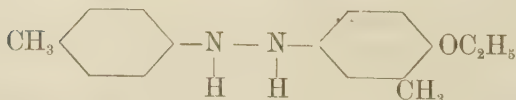
Sa combustion a donné les résultats suivants :

1° 0,1934 gr. de substance ont fourni 0,5331 gr. d'acide carbonique et 0,1243 gr. d'eau ;

2° 0,3315 gr. de substance ont fourni 33,6 cm³ d'azote à la température de 20° et sous la pression barométrique de 748^m/m.

	Calculé pour $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$	Trouvé	
		I	II
C.....	75,58 %	75,17 %	—
H.....	7,09 %	7,14 %	—
N.	11,02 %	—	11,34 %

Paratolylehyaorthoorthocrésétol



S'obtient en réduisant le dérivé azoïque en solution alcoolique ammoniacale par l'hydrogène sulfuré.

Recristallisé de l'alcool il forme des aiguilles blanches, fusibles à 87°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool froid, facilement solubles dans l'alcool chaud. Exposé à l'état

humide à l'air ou plus vite par ébullition de sa solution alcoolique, il régénère le dérivé azoïque.

La combustion du dérivé fraîchement préparé et séché sur du chlorure de calcium a fourni les résultats suivants :

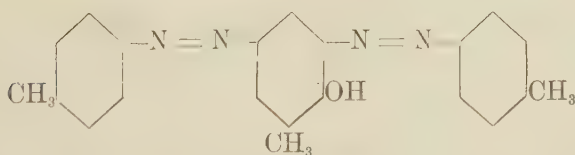
0,2461 gr. de substance ont donné 24,9 cm³ d'azote à la température de 23° et sous la pression barométrique de 744^m/_m.

	Théorie	Expérience
N.....	10,94 %	11,15 %

Traité par l'acide chlorhydrique ce dérivé ne se transpose pas, mais se scinde comme les autres dérivés diparasubstitués.

En traitant d'après le procédé de M. Schultz le dérivé hydrazoïque en solution alcoolique par le chlorure stanneux fortement acide, on n'arrive non plus à isoler une base diphenylique.

Paratolyledisazoorthocrésol



Ce dérivé disazoïque se forme à côté du paratolylazoorthocrésol en petite quantité et se prépare en faisant réagir deux molécules de paratoluidine diazotée sur l'orthocrésol.

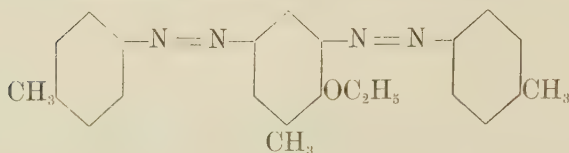
Le paratolyledisazoorthocrésol forme de petits cristaux prismatiques bruns-clairs fusibles à 164 ¹/₂°. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et les alcalis aqueux, facilement dans l'alcool en présence d'alcali.

L'analyse élémentaire a fourni les résultats suivants :

0,2676 gr. de substance ont donné 39 cm³ d'azote à la température de 19° et sous la pression barométrique de 743^m/_m.

	Théorie	Expérience
C.....	73,28 %	—
H.....	5,81 %	—
N.....	16,27 %	16,37 %

Paratolyledisazoorthocrésétol



Ce dérivé se forme en traitant le dérivé disazoïque précédent en solution alcoolique par la quantité théorique d'éthylate de sodium et le bromure d'éthyle et chauffant doucement sur bain-marie.

Il forme une poudre jaune composée de petites aiguilles microscopiques, fusible à 107-108°, insoluble dans l'eau et les alcalis, soluble dans l'alcool surtout à chaud, l'éther, la benzine, le chloroforme, etc.

Sa combustion a fourni les résultats suivants :

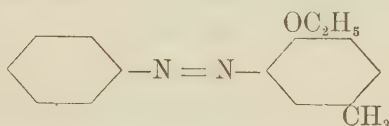
1° 0,2473 gr. de substance ont donné 0,6741 gr. d'acide carbonique et 0,1473 gr. d'eau ;

2° 0,2574 gr. de substance ont donné 35 cm³ d'azote à la température de 23° et sous la pression barométrique de 748^m/_m.

	Calculé pour C ₂₃ H ₂₄ N ₄ O	Trouvé	
		I	II
C.....	74,19 %	74,33 %	—
H.....	6,45 %	6,62 %	—
N.....	15,05 %	—	15,06 %

C. Dérivés oxyazoïques formés par l'action de l'aniline, de l'orthotoluidine et de la paratoluidine diazotées sur le paracrésol et éthers correspondants.

Phénylazoparacrésétol



Pour préparer le phénylazoparacrésol on dissout d'après les indications de MM. Noelting et Kohn ¹ du chlorhydrate d'aniline dans de l'eau et y ajoute de l'acide chlorhydrique (pour une molécule de chlorhydrate d'aniline un peu plus d'une molécule d'acide chlorhydrique). Cette solution acide est traitée à froid par la quantité théorique de nitrite (aussi une molécule). La solution de chlorure de diazobenzol ainsi obtenue est versée dans une solution alcaline de paracrésol. La quantité d'alcali doit être telle que le liquide résultant du mélange soit alcalin. Il se forme un précipité rouge brunâtre que l'on filtre sur calicot, lave, exprime et sèche sur bain-marie.

Pour éthérifier ce phénylazoparacrésol on opère de la manière suivante :

On dissout une molécule de sodium dans la quantité nécessaire d'alcool absolu (pour 1 partie de sodium 10 parties d'alcool) et ajoute à cette solution d'éthylate de sodium la solution alcoolique (alcool absolu) de phénylazoparacrésol (une molécule) et ensuite une molécule de bromure d'éthyle avec un excès de 20 %. On chauffe 6 à 8 heures au réfrigérant à reflux, puis on distille l'excès de bromure d'éthyle et

¹ *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1884, 351^a.

la plus grande partie d'alcool. Le résidu est versé dans de l'eau additionnée de soude caustique. L'éther se sépare alors sous forme d'un liquide huileux qui au bout d'un certain temps devient solide. Recristallisé de l'alcool ordinaire il forme de belles paillettes écarlates, brillantes, fusibles à 48°. Broyées elles forment une poudre rouge-brique. Ce dérivé oxyazoïque est insoluble dans l'eau et les alcalis, soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine.

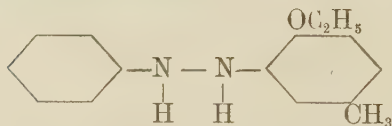
Sa combustion a fourni les résultats suivants :

1° 0,2604 gr. de substance ont donné 0,7147 gr. d'acide carbonique et 0,1583 gr. d'eau ;

2° 0,2156 gr. de substance ont donné 22,6 cm³ d'azote à la température de 17°C et sous la pression barométrique de 731^{m/m}.

	Calculé pour $C_{15}H_{16}N_2O$	Trouvé	
		I	II
C.....	75,— %	75,23 %	—
H.....	6,67 %	6,75 %	—
N.....	11,67 %	—	11,68 %

Phénylehydrazoparacrésétol



Ce dérivé hydrazoïque se forme en dissolvant le phényl-azoparacrésétol dans la quantité nécessaire d'alcool, ajoutant tant d'ammoniaque concentrée que le précipité formé se redissout à chaud et faisant passer de l'hydrogène sulfuré à chaud jusqu'à coloration jaune-claire. Par refroidissement du liquide le dérivé hydrazoïque se sépare alors sous forme d'une poudre jaune-claire cristalline que l'on filtre et recristallise de l'alcool dilué.

On l'obtient ainsi sous forme de fines aiguilles blanches, relativement stables, surtout à l'état sec. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, la benzine, et fond à 105°.

Sa combustion a donné les résultats suivants :

1° 0,3297 gr. de substance ont fourni 0,8975 gr. d'acide carbonique et 0,2258 gr. d'eau ;

2° 0,3014 gr. de substance ont fourni 30,9 cm³ d'azote à la température de 21° et sous la pression barométrique de 738^m/_m.

	Calculé pour C ₁₅ H ₁₈ N ₂ O	Trouvé	
		I	II
C.....	74,38 %	74,25 %	—
H.....	7,44 %	7,61 %	—
N.....	11,57 %	—	11,32 %

Base diphénylique obtenue par transposition du phénylehydrazoparacrésétol



Cette base diphénylique s'obtient par transposition du phénylehydrazoparacrésétol sous l'influence des acides. En versant sur le dérivé hydrazoïque de l'acide chlorhydrique moyennement concentré et laissant reposer, ce premier se transforme peu à peu en une masse cristallisée sans qu'il y ait formation de produits accessoires, comme c'est le cas quand on effectue la transposition à chaud ou par l'acide concentré. Dans ce dernier cas la réaction a lieu avec élévation très sensible de température. Le chlorhydrate est purifié par cristallisation en présence d'acide chlorhydrique.

On peut aussi opérer la transposition au moyen de l'acide

sulfurique dilué et bouillant. Par refroidissement du liquide filtré, le sulfate se sépare alors immédiatement. On le purifie par recristallisation. Le sulfate est peu soluble dans l'eau froide, mieux dans l'eau bouillante.

Pour obtenir la base libre on traite le chlorhydrate ou le sulfate purs par l'ammoniaque ; le précipité formé est filtré, exprimé, séché sur du chlorure de calcium et recristallisé de la ligroïne.

Elle forme de longues aiguilles fines, blanches, fusibles à 107°. Elle est très peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, moins soluble dans la ligroïne.

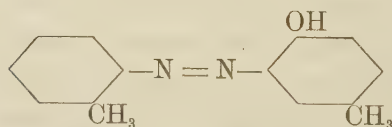
La combustion de la base libre a donné les résultats suivants :

1° 0,2037 gr. de substance ont fourni 0,5542 gr. d'acide carbonique et 0,1338 gr. d'eau ;

2° 0,2197 gr. de substance ont fourni 22,9 cm³ d'azote à la température de 19° et sous la pression barométrique de 743^m/m.

	Calculé pour	Trouvé	
	C ₁₅ H ₁₈ N ₂ O	I	II
C.....	74,38 %	74,20 %	—
H.....	7,44 %	7,29 %	—
N.....	11,57 %	—	11,71 %

Orthotolylazoparacrésol



Ce dérivé se prépare en diazotant une molécule d'orthotoluidine et faisant réagir le dérivé diazoïque sur une molécule de paracrésol en solution alcaline. Au bout de peu de temps l'orthotolylazoparacrésol qui, comme tous les dérivés ortho-

oxyazoïques est insoluble dans les alcalis dilués et froids, se sépare sous forme d'un précipité amorphe, volumineux, que l'on filtre sur calicot, lave à l'eau et sèche sur de la porcelaine poreuse. On le purifie par des recristallisations de l'alcool ordinaire.

Il forme de magnifiques aiguilles rouges à reflet bleuâtre, fusibles à 98°. Il est insoluble dans l'eau et dans les alcalis dilués, soluble dans l'alcool, le chloroforme, etc.

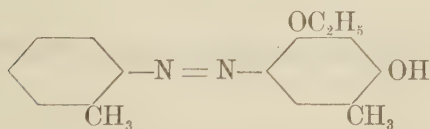
Son analyse a donné les résultats suivants :

1° 0,1504 gr. de substance ont fourni 0,4108 gr. d'acide carbonique et 0,0878 gr. d'eau ;

2° 0,1974 gr. de substance ont fourni 22,1 cm³ d'azote à la température de 21° et sous la pression barométrique de 739^m/m.

	Calculé pour C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O	Trouvé	
		I	II
C.....	74,33 %	74,48 %	—
H.....	6,19 %	6,48 %	—
N.....	12,38 %	—	12,38 %

Orthotolylazoparacrésétol



Pour transformer l'orthotolylazoparacrésétol en son éther éthylique, on dissout ce premier dans de l'alcool absolu, y ajoute de l'éthylate de sodium, en quantité telle qu'il se forme le sel de sodium de l'oxyazo, et ensuite de l'iodure ou du bromure d'éthyle en léger excès ; puis on chauffe 6 à 8 heures au réfrigérant à reflux sur bain-marie. Pour séparer l'éther, on verse le produit de réaction, après avoir distillé l'excès de bromure ou d'iodure d'éthyle et la majeure partie de l'al-

cool, dans de l'eau alcaline. Il se sépare alors sous forme d'une huile épaisse qui se prend bientôt. L'éther brut est lavé à l'eau et puis recristallisé à plusieurs reprises de l'alcool.

On l'obtient ainsi sous forme de beaux prismes, rouges-orangés à reflet bleuâtre, bien développés et fusibles à 82-83°. Il est insoluble dans l'eau et les alcalis, soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine.

L'analyse a donné les résultats suivants :

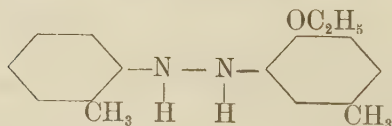
1° 0,1903 gr. de substance ont fourni 0,5288 gr. d'acide carbonique et 0,1259 gr. d'eau ;

2° 0,2341 gr. de substance ont fourni 23,8 cm³ d'azote à la température de 21° et sous la pression barométrique de 739^m/m ;

3° 0,1710 gr. de substance ont fourni 16,4 cm³ d'azote à la température de 15° et sous la pression barométrique de 751^m/m.

	Calculé pour C ₁₆ H ₁₈ N ₂ O	I	II	III
C	75,59 %	75,78 %	—	—
H	7,09 %	7,35 %	—	—
N	11,02 %	—	11,24 %	11,09 %

Orthotolylehydrazoparacrésétol



Pour préparer ce dérivé hydrazoïque on dissout l'orthotolylazoparacrésétol dans un peu d'alcool bouillant et y ajoute de l'ammoniaque concentrée en quantité telle que le trouble formé se redissout à chaud. On fait passer alors à tiède un courant d'hydrogène sulfuré à travers le liquide jusqu'à ce que ce dernier prenne une coloration jaune-claire.

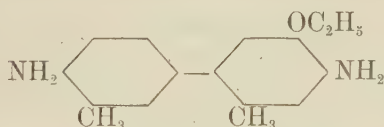
Par refroidissement le dérivé hydrazoïque se sépare alors sous forme de lamelles presque incolores, qui, recristallisées de l'alcool ordinaire, forment de fines aiguilles blanches, fusibles à 138° et relativement stables à l'état sec. Elles sont insolubles dans l'eau, difficilement solubles dans l'alcool ordinaire, solubles dans l'alcool bouillant.

Sa combustion a donné les résultats suivants :

0,2376 gr. de substance ont fourni 0,6551 gr. d'acide carbonique et 0,1703 gr. d'eau.

	Théorie	Expérience
C.....	75,— %	75,19 %
H.....	7,81 %	7,96 %
N.....	10,94 %	—

Base diphénylique obtenue par transposition de l'orthotolylehydrazoparacrésol



La transposition du dérivé hydrazoïque a été effectuée au moyen de l'acide sulfurique dilué et bouillant. Le dérivé hydrazoïque s'y dissout avec une coloration violacée et en même temps un peu d'azo, formé par oxydation du dérivé hydrazoïque, se sépare sous forme d'huile. Après avoir introduit tout le dérivé hydrazoïque on continue encore un peu l'ébullition et filtre ensuite. Par refroidissement du liquide le sulfate de la base se sépare alors sous forme d'un précipité grisâtre. Les eaux-mères contiennent encore une certaine quantité de sulfate de la base; on ne peut cependant pas les concentrer par évaporation sans risquer une décomposition. Il est préférable de précipiter la base libre par la soude caustique, d'extraire à l'éther, de sécher la solution éthérée par la potasse caustique solide et d'en précipiter la base di-

phénylique sous forme de son chlorhydrate par l'acide chlorhydrique sec. On purifie le chlorhydrate en le dissolvant à chaud dans aussi peu d'eau que possible et en le reprecipitant ensuite par l'acide chlorhydrique gazeux. En mettant de nouveau la base en liberté et recristallisant cette dernière de l'alcool dilué, on l'obtient sous forme de fines aiguilles blanches, fusibles à 73°.

Cette même base s'obtient aussi, et non l'éther de l'amido-crésol à côté d'orthotoluidine, en traitant l'orthotolylazopara-crésétol au bain-marie par la poudre de zinc et l'acide acétique.

La réduction et transposition simultanées peuvent aussi se faire au moyen de l'acide sulfureux sous pression ; on obtient ainsi un rendement de 70 % du poids de l'éther employé en base transposée.

Le meilleur rendement, 90 %, en poids de l'éther employé, s'obtient en travaillant d'après la méthode de M. Schultz, c'est-à-dire en traitant l'éther en solution alcoolique par le chlorure stanneux fortement acide.

La combustion a fourni les résultats suivants :

1° 0,1862 gr. de base ont donné 0,5106 gr. d'acide carbonique et 0,1324 gr. d'eau ;

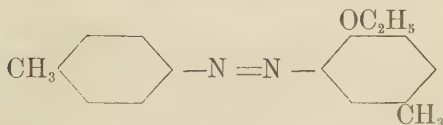
2° 0,1928 gr. de base ont donné 19 cm³ d'azote à la température de 19° et sous la pression barométrique de 743^{mm}.

	Calculé pour	Trouvé	
	C ₁₆ H ₂₀ N ₂ O	I	II
C.....	75,— %	75,78 %	—
H.....	7,81 %	7,90 %	—
N.....	10,93 %	—	11,07 %

La base est presque insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme.

Le chlorhydrate est facilement soluble, le sulfate peu soluble dans l'eau froide, plus facilement dans l'eau bouillante.

Paratolylazoparacrésétol



Comme point de départ on prend le paratolylazoparacrésol, qui s'obtient d'après les indications de MM. Nœlting et Kohn¹ en faisant réagir une molécule de paratoluidine diazotée sur une molécule de paracrésol en solution alcaline. Il se précipite sous forme d'une poudre volumineuse rouge-brique. Recristallisé de l'alcool, il forme de beaux cristaux rouges, du toluol il cristallise en aiguilles brunes. Il est insoluble dans l'eau, difficilement soluble à froid dans l'alcool, la ligroïne et les alcalis, facilement soluble dans l'alcool et les alcalis à chaud, l'éther et la ligroïne. Il fond à 110-111°.

Chauffé avec l'éthylate de sodium et le bromure d'éthyle, il s'éthérifie en paratolylazoparacrésétol.

Ce dernier, recristallisé de l'alcool, forme de magnifiques cristaux orangés, peu solubles dans l'alcool froid, facilement à chaud, ainsi que dans la benzine et l'éther. Il fond à 171°.

L'analyse élémentaire a fourni les résultats suivants :

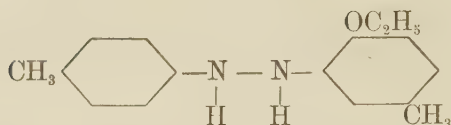
1° 0,1636 gr. de substance ont donné 0,4513 gr. d'acide carbonique et 0,0993 gr. d'eau ;

2° 0,1394 gr. de substance ont donné 14,4 cm³ d'azote à la température de 19° et sous la pression barométrique de 729^m/m.

	Calculé pour C ₁₆ H ₁₈ N ₂ O	Trouvé	
		I	II
C.....	75,59 %	75,23 %	—
H.....	7,09 %	6,74 %	—
N.....	11,02 %	—	11,37 %

¹ *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, XVII, 354.

Paratolylehhydrazoparacrésétol



S'obtient en réduisant le dérivé précédent en solution alcoolique ammoniacale par l'hydrogène sulfuré.

Il forme de petites aiguilles blanches, assez stables, surtout à l'état sec, et fusibles à 153°. Elles sont insolubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool et la benzine.

La réduction peut aussi se faire, comme pour tous ces dérivés hydrazoïques, en solution alcoolique au moyen de la poudre de zinc en présence d'alcali.

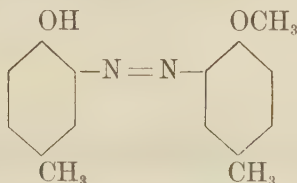
Un dosage d'azote de ce corps a donné les résultats suivants :

0,2167 gr. de substance ont fourni 22,1 cm³ d'azote à la température de 22° et sous la pression barométrique de 734^m/m.

	Théorie	Expérience
N.....	10,94 %	11,14 %

La transposition de ce dérivé va relativement bien. On traite la solution alcoolique bouillante de ce dérivé hydrazoïque par l'acide chlorhydrique. Le liquide se colore immédiatement en brun foncé et par refroidissement il se sépare, le chlorhydrate sous forme de masse cristalline, qui fut filtrée, dissoute dans peu d'eau et reprecipitée par l'acide chlorhydrique gazeux. Le chlorhydrate forme de petites aiguilles blanches, facilement solubles dans l'eau.

Ether monométhylique de l'azoparacrésol



Ce dérivé, qui est intéressant parce qu'il peut servir à la préparation d'éthers mixtes de l'azoparacrésol, s'obtient en prenant comme point de départ l'éther méthylique de l'amidoparacrésol. On diazote ce dernier et fait réagir le dérivé diazoïque sur une solution alcaline de paracrésol. On laisse reposer la solution alcaline environ une journée, le dérivé oxyazoïque ne se séparant que peu à peu. On le filtre, le lave à l'alcool, qui ne dissout que les impuretés, et le recristallise d'un mélange de chloroforme et d'alcool absolu.

On obtient ainsi l'éther monométhylique de l'azoparacrésol sous forme de gros cristaux rouges foncés, bien développés, fusibles à 131° . Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et les alcalis à froid, facilement soluble dans le chloroforme bouillant.

Son analyse a fourni les résultats suivants :

1° 0,2037 gr. de substance ont donné 0,4423 gr. d'acide carbonique et 0,9913 gr. d'eau ;

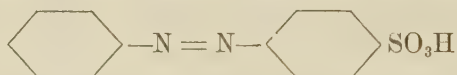
2° 0,2632 gr. de substance ont donné 25,2 cm³ d'azote à la température de 21° et sous la pression barométrique de 750^m/m.

	Calculé pour	Trouvé	
	$C_{15}H_{16}N_2O_2$	I	II
C.....	70,31 %	70,09 %	—
H.....	6,25 %	6,40 %	—
N.....	10,94 %	—	10,75 %

Etude sur la transposition de quelques dérivés de l'azobenzol

Acide azobenzolparasulfonique — Parachlorazobenzol — Parabrome-
azobenzol — Paraïodeazobenzol — Métadiodeazobenzol

Transposition de l'acide azobenzolparasulfonique



En réduisant l'acide azobenzolparasulfonique en solution ammoniacale par l'hydrogène sulfuré et traitant ensuite le liquide, débarrassé par évaporation de l'excès de sulfhydrate, par l'acide chlorhydrique, M. Griess avait obtenu un corps blanc, peu soluble dans l'eau, qu'il prit pour de l'acide benzidinesulfonique. D'après lui cet acide benzidinesulfonique serait stable en présence d'ammoniaque, ce qui, du reste, ressort de sa formation, mais, une fois mis en liberté par l'acide chlorhydrique, il ne se redissoudrait plus dans l'ammoniaque, mais perdrait, sous l'influence de cette dernière, son groupe sulfo en se transformant en benzidine. M. Griess admet donc que l'acide azobenzolparasulfonique se transpose déjà sous l'influence du sulfhydrate en benzidinesulfonate d'ammoniaque, et, pour produire une preuve à l'appui de sa manière de voir, a fait l'analyse du soi-disant benzidinesulfonate de baryum qu'il obtient en traitant la so-

lution primitive, débarrassée de l'excès de sulfhydrate, par le chlorure de baryum¹. L'analyse concorde en effet très bien, mais nous verrons plus loin comment ce fait s'explique.

A l'époque de ce travail on n'avait encore guère étudié la transposition des dérivés hydrazoïques en dérivés diphényles et l'on ne connaissait pas d'exemple de transposition d'un dérivé parasubstitué. C'est à cette cause qu'il faut attribuer que M. G. Schultz², considérant que l'acide azobenzolmonosulfonique en question est un dérivé para et que ces derniers, d'après ce que l'on savait alors, ne se transposent pas, émet l'opinion que l'acide benzidinesulfonique de M. Griess n'est que de l'acide hydrazobenzolsulfonique. M. Griess avait montré que cet acide, une fois mis en liberté, ne se redissout plus dans l'ammoniaque. M. Schultz explique ce fait curieux en admettant une transposition de l'acide hydrazobenzolparasulfonique sous l'influence de l'ammoniaque, et il fait ressortir cet exemple remarquable d'une transposition effectuée par un alcali! Mais pourquoi cette transposition n'aurait-elle alors pas déjà lieu en présence du sulfhydrate ammoniacal?

L'élimination d'un groupe sulfo d'un acide benzidinesulfonique par l'action d'un alcali, comme M. Griess l'admet, ne paraissait, à priori, pas impossible, bien que les réactions de ce genre n'ont ordinairement lieu que dans des conditions toutes spéciales; cependant, d'après nos connaissances actuelles sur les transpositions, la formation même d'un acide benzidinesulfonique par transposition d'un dérivé hydrazoïque substitué en para par rapport au groupement hydrazoïque était, par contre, fort douteuse.

¹ *Annalen der Chemie und Pharmacie*, CLIV, 213.

² *Annalen der Chemie und Pharmacie*, CCVII, 313. — BEILSTEIN, *Handbuch der organischen Chemie*, nouvelle édition, page 1041.

On pourrait encore admettre que l'acide obtenu par M. Griess n'est ni, comme il le croit, de l'acide benzidine-sulfonique, ni, comme M. Schultz le suppose, de l'acide hydrazobenzolsulfonique, mais de l'acide diphénylinesulfonique, qui se formerait par transposition de l'acide hydrazobenzolparasulfonique comme en général il se forme des diphénylines substituées par transposition des dérivés parasubstitués par rapport au groupement azoïque. Cette dernière possibilité se trouve cependant exclue, car elle ne saurait expliquer la transformation d'acide diphénylinesulfonique en benzidine.

J'ai entrepris d'éclaircir cette question et suis arrivé aux résultats suivants :

L'acide azobenzolparasulfonique a été préparé en chauffant de l'azobenzol avec de l'acide sulfurique fumant contenant 15 à 20 % d'anhydride au bain-marie jusqu'à ce qu'un échantillon se dissolve complètement dans la soude caustique bouillante. La sulfonation dure de 2 à 3 heures. On verse alors le produit de réaction dans 2 à 3 parties d'eau, laisse refroidir et filtre l'acide sulfonique qui s'est séparé sous forme de paillettes orangées. On le purifie par des lavages à l'éther et des recristallisations de l'eau bouillante.

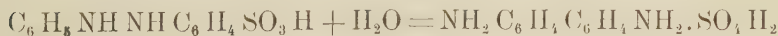
Pour le réduire il fut dissous à chaud dans l'ammoniaque et traité par l'hydrogène sulfuré. Lorsque la solution s'est décolorée, on la filtre, si c'est nécessaire, et la verse dans de l'acide chlorhydrique en quantité telle que le liquide résultant soit acide. Il se sépare alors, à côté de soufre, le corps blanc, peu soluble, observé par M. Griess. Ce corps, pris par M. Griess pour de l'acide benzidinesulfonique et par M. Schultz pour de l'acide hydrazobenzolsulfonique, traité par l'alcali bouillant se décompose en effet nettement en benzidine et acide sulfurique. J'ai identifié la benzidine par son point de fusion et sa propriété de fournir les colorants

directs bien connus. Le corps blanc n'a pu se laisser retransformer par oxydation en acide azobenzolparasulfonique, ce qui rend la supposition de M. Schultz bien invraisemblable. La remarquable transposition de ce corps sous l'influence d'un alcali tombe en même temps.

Bref, un examen du corps en question m'a démontré que ce n'était ni de l'acide hydrazobenzolsulfonique, ni de l'acide benzidinesulfonique, ni de l'acide diphénylinesulfonique, mais tout simplement du sulfate de benzidine qui, par l'action des alcalis mêmes dilués et à froid, se transforme naturellement en benzidine base.

Pour expliquer la formation de benzidine, il faut nécessairement admettre une élimination du groupe sulfo. Cette élimination ne peut avoir lieu déjà lors du traitement de l'acide azobenzolsulfonique par le sulphydrate, car alors il se séparerait de l'hydrazobenzol insoluble dans l'eau, mais elle s'effectue en même temps que la transposition quand on verse après traitement à l'hydrogène sulfuré le liquide dans l'acide. Cette transposition, qui est absolument quantitative, a même lieu à froid et avec de l'acide très dilué ; le sulfate de benzidine ne se sépare alors que très lentement et sous forme de longues aiguilles blanches.

Après le traitement au sulphydrate, le liquide contient en solution de l'hydrazobenzolsulfonate d'ammoniaque dont l'acide libre n'est pas stable, mais se transpose immédiatement en sulfate de benzidine d'après l'équation :



Le sel de baryum, analysé par M. Griess et obtenu en traitant la solution sulphydrique par le chlorure de baryum, n'était pas le benzidinesulfonate, mais son isomère, l'hydrazobenzolsulfonate de baryum. J'ai démontré ceci en transformant ce sel de baryum par oxydation au moyen du ferri-

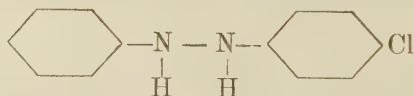
cyanure en azobenzolsulfonate de baryum qui, traité par l'acide sulfurique dilué, se décompose en sulfate de baryum, insoluble aussi dans l'eau bouillante, et en acide azobenzolsulfonique identique à celui pris comme point de départ.

En traitant l'acide azobenzolparasulfonique d'après la méthode de M. Schultz par le chlorure stanneux et l'acide chlorhydrique, on devrait s'attendre, soit à une transposition en acide diphénylinesulfonique, soit à une scission en aniline et acide sulfanilique. Aucune de ces deux réactions n'a cependant lieu, mais il y a, comme avant, transposition nette et quantitative en sulfate de benzidine.

Cette transposition avec élimination du groupe parasubstituant est la seule observée jusqu'ici, mais il est très probable que beaucoup d'autres dérivés azoïques parasulfonés, comme par exemple l'éther du sulfophénylazo- β -naphtol ou paracrésol, se comporteraient de même.

Dérivés parahalogénés de l'azobenzol et leur transposition

Transposition du parachlorehydrazobenzol



Le parachlorazobenzol a été préparé par MM. Mentha et Heumann¹ en remplaçant dans l'amidoazobenzol, d'après la méthode de M. Sandmeyer, l'amide par le chlore. A cet effet on suspend 100 gr. de chlorhydrate d'amidoazobenzol fine-

¹ *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, XIX, 1686.

ment pulvérisé et tamisé dans 2 litres d'eau et y ajoute peu à peu en agitant et en très petites quantités, dans l'espace d'environ une heure, une solution de 30 gr. de nitrite de soude (non 20 gr. comme il se trouve indiqué par erreur dans le travail de MM. Mentha et Heumann. Après avoir laissé reposer environ deux heures à froid, en remuant de temps à autre, on laisse couler le liquide dans la solution bouillante de 40 gr. de chlorure cuivreux dans 360 cm³ d'acide chlorhydrique concentré (obtenu avec 50 gr. de sulfate de cuivre cristallisé, 25 gr. de sel marin, 15 gr. de tournure de cuivre et 200 gr. d'acide chlorhydrique. Après refroidissement on filtre et lave la masse foncée alternativement avec de l'acide et de l'alcali. On recristallise ensuite de l'alcool bouillant. On obtient ainsi le parachlorazobenzol sous forme de petites aiguilles brunâtres fusibles à 88-89°.

Traité par l'hydrogène sulfuré en solution alcoolique ammoniacale le parachlorazobenzol se transforme en un dérivé hydrazoïque très stable, fusible à 89-90°.

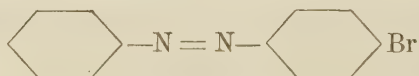
D'après les auteurs, ce dérivé hydrazoïque traité par l'acide ne se transpose pas, mais se scinde en aniline et parachloraniline en même temps qu'une autre partie est oxydée à l'état de parachlorazobenzol. D'après cela le parachlorhydrazobenzol se comporterait d'une manière tout à fait différente que le parabromehydrazobenzol qui, d'après MM. Janovsky et Erb, se transposerait sous l'influence des acides en une monobromebenzidine qu'ils ne décrivent cependant pas spécialement.

Pour éclaircir cette question j'ai préparé le parachlorhydrazobenzol à l'état de pureté et l'ai traité dans différentes conditions par l'acide, soit en introduisant le dérivé hydrazoïque dans l'acide chlorhydrique bouillant, soit en traitant sa solution alcoolique à froid ou à chaud par l'acide chlor-

hydrique ou sulfurique. Je n'ai toujours pu que confirmer les résultats obtenus par MM. Mentha et Heumann.

L'essai suivant montre avec quelle facilité la scission a lieu. En dissolvant le parachlorehydrazobenzol, qui s'obtient facilement à l'état parfaitement blanc, dans de l'alcool bouillant, l'hydrazo ne s'oxyde pas et se sépare par refroidissement à l'état incolore. La solution alcoolique fonce cependant immédiatement, même à tiède, si on l'additionne de quelques gouttes d'acide, et dans le liquide on peut alors isoler, à côté d'aniline et de parachloreaniline, du parachlorazobenzol.

Le Parabromeazobenzol et sa transposition



Le parabromeazobenzol a été obtenu par MM. Janowsky et Erb¹ à côté de ses deux isomères en traitant l'azobenzol en solution dans l'acide acétique glacial par le brome. La constitution de ces trois isomères a été établie par leur scission en aniline et les trois bromeanilines correspondantes.

J'ai préparé le même dérivé parabromé en remplaçant dans l'amidoazobenzol, d'après le procédé Sandmeyer, l'amide par le brome.

A cet effet 47 gr. de chlorhydrate d'amidoazobenzol furent suspendus dans 1 litre d'eau et additionnés dans 65 gr. d'acide sulfurique. Dans ce mélange on ajoute à froid peu à peu la solution concentrée de 15 gr. de nitrite de soude. Quand tout le nitrite est introduit on laisse reposer quelques heures à froid et verse ensuite le liquide lentement dans une solution bouillante de bromure cuivreux préparé dans les proportions suivantes : 25 gr. de sulfate de cuivre, 160 cm³ d'eau, 40 gr.

¹ *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, XIX, 2156, et XX, 357.

de tournure de cuivre, 72 gr. de bromure de potassium et 22 gr. d'acide sulfurique. Pendant l'opération il se sépare, à la surface du liquide, une huile brune qui, par refroidissement, se prend en une masse amorphe brune. En la filtrant et la recristallisant plusieurs fois de l'alcool additionné de noir animal, on obtient ainsi de fines aiguilles brunâtres fusibles à 82° et donc identiques au monobromeazobenzol de MM. Janowsky et Erb.

Cette préparation est une preuve à l'appui de la constitution para de ce corps.

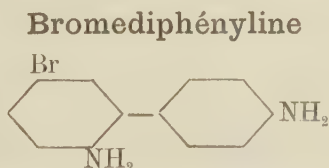
Son analyse a donné les résultats suivants :

1° 0,2067 gr. de substance ont donné 0,4196 gr. d'acide carbonique et 0,0699 gr. d'eau ;

2° 0,4984 gr. de substance ont donné, d'après le procédé Carius 0,2046 gr. d'argent métallique.

	Calculé pour	Trouvé	
	$C_{12}H_9N_2Br$	I	II
C.....	55,17 %	55,34 %	—
H.....	3,45 %	3,75 %	—
N....	10,73 %	—	—
Br.....	30,65 %	—	30,40 %

En réduisant le parabromeazobenzol en solution alcoolique ammoniacale, on obtient un dérivé hydrazoïque. Celui-ci dissous à chaud dans l'alcool et additionné d'acide sulfurique, ainsi que l'indiquent MM. Janowsky et Erb, n'a donné que des produits de scission à côté du dérivé azoïque régénéré. Le produit de transposition, le

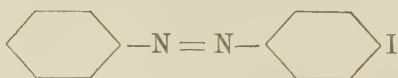


s'obtient en traitant le parabromeazobenzol en solution al-

coolique par le chlorure stanneux fortement acide. On précipite l'étain par l'hydrogène sulfuré et concentre; il se sépare alors du liquide, surtout si on le sature d'acide chlorhydrique gazeux, le chlorhydrate de la base sous forme de fines aiguilles blanches que l'on filtre et sèche sur porcelaine. On les purifie en les dissolvant dans peu d'eau et les reprécipitant par l'acide chlorhydrique gazeux.

La base elle-même n'a pu être obtenue à l'état pur. Mise en liberté par l'alcali, elle se sépare sous forme de petites gouttelettes huileuses qui s'oxydent tout aussi rapidement que la chlorediphényline préparée à l'état de chlorhydrate par MM. Mentha et Heumann avant de se solidifier.

Paraïodeazobenzol



J'ai obtenu ce corps en remplaçant dans l'amidoazobenzol l'amide par l'iode. L'amidoazobenzol est diazoté comme en haut et le dérivé diazoïque additionné d'une solution aqueuse d'iodure de potassium en excès. S'il y a un excès d'acide nitreux on le détruit auparavant au moyen d'un peu d'urée. Il y a dégagement abondant d'azote en même temps que le dérivé iodé se sépare sous forme d'une masse brunâtre que l'on filtre, lave à l'alcali, à l'eau et à l'acide, et recristallise finalement de l'alcool additionné de noir animal jusqu'à ce que le point de fusion reste constant.

Le paraïodeazobenzol, dont la constitution ressort de sa formation, forme de petites aiguilles jaunes-brunâtres, fusibles à 105°. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine.

Son analyse a fourni les résultats suivants :

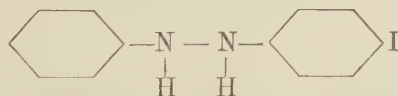
1° 0,1974 gr. de substance ont donné 0,3397 gr. d'acide carbonique et 0,0551 gr. d'eau;

2° 0,2159 gr. de substance ont donné 0,0753 gr. d'argent métallique.

	Calculé pour $C_{12}H_9N_2J$	Trouvé	
		I	II
C.....	46,75 %	46,94 %	—
H.....	2,92 %	3,10 %	—
N.....	9,09 %	—	—
J.....	41,23 %	—	40,97 %

Traité en solution dans l'acide acétique glacial par l'acide nitrique concentré, le paraïodeazobenzol n'échange pas l'iode contre le groupe nitro, mais se transforme en un dérivé iodonitré, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, et fusible à environ 180°.

Paraïodehydrazobenzol



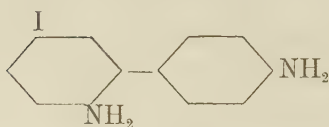
S'obtient en réduisant le paraïodeazobenzol en solution alcoolique ammoniacale par l'hydrogène sulfuré. Il forme des aiguilles blanches, relativement stables et fusibles à 105-106°. Elles sont insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine.

Un dosage d'azote a donné les résultats suivants :

0,1857 gr. de substance ont donné 15,4 cm³ d'azote à la température de 22° et sous la pression barométrique de 745^m/m.

	Théorie	Expérience
N.....	9,03 %	9,22 %

Iodediphényline



L'iodediphényline s'obtient en traitant le paraïodeazobenzol en solution alcoolique par le chlorure stanneux fortement acide. On précipite l'étain par l'hydrogène sulfuré, rend alcalin, extrait à l'éther et précipite la solution étherée, séchée par la potasse solide, par l'acide chlorhydrique gazeux. Le chlorhydrate d'iodediphényline se précipite alors sous forme de fines aiguilles blanches que l'on purifie en les dissolvant dans l'eau, rendant alcalin, extrayant à l'éther et précipitant comme en haut par l'acide chlorhydrique sec.

La base elle-même n'a pu être obtenue à l'état pur. Mise en liberté par l'alcali, elle se sépare à l'état huileux et s'oxyde rapidement à l'air.

Cyanazobenzol



Le cyanazobenzol s'obtient en remplaçant dans l'amidoazobenzol, d'après le procédé de M. Sandmeyer, l'amide par le cyanogène.

Le point de fusion, 100-101°, indiqué par MM. Mentha et Heumann, est à rectifier. Après de nombreuses recristallisations de l'alcool, le point de fusion se maintient d'une façon constante à 120 $\frac{1}{2}$ °. La fusion du corps absolument pur est très nette.

L'analyse de ce produit fusible à 120 $\frac{1}{2}$ ° a montré qu'il n'avait subi aucune transformation par suite de toutes ces purifications.

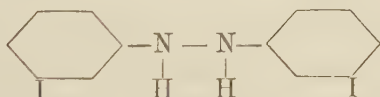
0,1586 gr. de substance ont donné 29,6 cm³ d'azote à la température de 28° et sous la pression barométrique de 747^m/_m. Soit :

	Théorie	Expérience
N.....	20,29 %	20,11 %

Saponifié en solution alcoolique par la soude caustique, le cyanazobenzol se transforme en acide azobenzolparacarboxylique. Il m'a paru intéressant d'examiner si ce dernier se comporterait comme l'acide azobenzolparasulfonique. L'expérience a montré que ce n'était pas le cas.

En réduisant l'acide azobenzolcarboxylique par le sulfhydrate en dérivé hydrazoïque et traitant ce dernier par l'acide, on n'obtient *pas*, avec élimination du carboxyle, de la benzi-dine, mais des bases dont la quantité n'était pas suffisante pour pouvoir les purifier et analyser.

Transposition du métadiiodehydrazobenzol



Le métadiiodehydrazobenzol s'obtient de la façon suivante :

La métanitriline finement pulvérisée et diazotée bien à froid et en présence de beaucoup d'acide pour éviter autant que possible la formation de dinitrodiazoamidobenzol qui se sépare sous forme d'un précipité rouge devenant au bout de quelques instants jaune en se transposant dans le liquide même en dinitroamidoazobenzol. Le liquide filtré contient le nitrodiazobenzol, — s'il y a un excès d'acide nitreux on l'élimine par un peu d'urée, — on y ajoute une solution d'iodure de potassium en excès. Il se sépare alors lentement, ou plus vite si l'on chauffe doucement, au fond du liquide

une huile épaisse en même temps qu'il se dégage de l'azote en abondance. Le liquide aqueux supérieur est extrait à l'éther, la solution étherée est ajoutée à l'huile et le tout lavé à la soude diluée. On sèche la solution étherée au chlorure de calcium et distille l'éther. En partant de 55 gr. de mé-tanitr-aniline j'ai obtenu ainsi 60 gr. d'iodenitrobenzine, ce qui correspond à 61 % du rendement théorique.

L'iodenitrobenzol ainsi obtenu est réduit en solution alcoolique alcaline par la poudre de zinc. Le liquide filtré est concentré jusqu'à cristallisation. Les cristaux sont séparés, lavés à l'eau et recristallisés de l'alcool concentré. Ils constituent le métadiiodeazobenzol.

On le réduit en solution alcoolique ammoniacale par l'hydrogène sulfuré. Par refroidissement du liquide et addition d'un peu d'eau il se sépare, en même temps qu'un peu de soufre, le diiodehydrazobenzol sous forme de cristaux presque incolores que l'on filtre, lave à l'eau et exprime.

Ce diiodehydrazobenzol fut introduit dans de l'acide chlorhydrique bouillant et dilué d'un peu d'eau. Pour éliminer l'iode, qui se sépare, et un peu de soufre finement divisé, on évapore presque à sec et reprend le produit par l'eau bouillante. La partie insoluble dans l'eau fut examinée à part. Elle contenait surtout des goudrons à côté d'un peu de soufre et comme corps cristallisable que de l'azo régénéré. La solution limpide filtrée des goudrons fut traitée à chaud par l'ammoniaque; il se sépara alors, par refroidissement, des flocons blancs grisâtres qui furent recristallisés de beaucoup d'eau bouillante. On obtient ainsi de belles paillettes blanches brillantes à reflet nacré, fusibles à 123° et ne contenant pas d'iode. Les eaux-mères, traitées par l'acide sulfurique, fournissent une nouvelle quantité de la même base sous forme de son sulfate peu soluble.

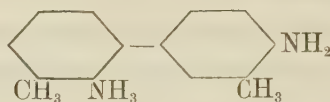
Cette base montre toutes les propriétés de la benzidine.

Son identité avec cette dernière fut encore établie en transformant la base en son dérivé tétrazoïque et copulant celui-ci avec l'acide naphthionique. On obtient ainsi un colorant absolument identique comme nuance et comme propriétés au rouge Congo et qui teint, comme ce dernier, très bien le coton non mordancé, ce qui ne serait pas le cas s'il s'était formé de la métadiodebenzidine.

Il y a donc eu, par l'action de l'acide sur le métadiodehydrazobenzol, transposition avec élimination des deux atomes d'iode.

La Ditolyline

Base isomère se formant à côté de l'orthotolidine



On sait qu'à côté de la benzidine il se forme une base isomère, découverte par M. Schultz et appelée par lui diphényline.

Théoriquement il n'y avait pas de raison pour ne pas admettre la formation d'une base isomère aussi à côté de l'homologue supérieur de la benzidine, l'orthotolidine, qui, dans la plupart de ses propriétés, se rapproche de cette dernière. J'ai entrepris la recherche de cette base et suis arrivé à démontrer la formation de l'isomère et à isoler cette dernière à l'état de pureté.

Le procédé employé par M. Schultz pour isoler le diphényline, la séparation des sulfates dont l'un est insoluble, l'autre facilement soluble, ne donne pour l'orthotolidine aucun résultat ce qui provient de ce que le sulfate d'orthotolidine n'est pas, comme le sulfate de benzidine, insoluble dans l'eau.

Un autre essai consistant à faire cristalliser par fractions ne réussit non plus.

On arrive cependant au but désiré en soumettant le produit de transposition de l'hydrazoorthotoluol au moyen de l'acide chlorhydrique, donc les chlorhydrates, à une cristallisation fractionnée. J'ai opéré de la manière suivante :

L'orthoazotoluol servant de point de départ a été préparé

en réduisant l'orthonitrotoluol en solution alcoolique alcaline par la poudre de zinc. A cet effet on dissout l'orthonitrotoluol, dont la pureté a été contrôlée par son point d'ébullition $222-223^{\circ}$, dans $1\frac{1}{2}$ parties d'alcool ordinaire, on y ajoute $\frac{1}{5}$ partie de soude ou de potasse caustique solide, dissous dans le moins d'eau possible, et chauffe le tout, surmonté d'un tube à reflux, au bain-marie jusqu'à l'ébullition. On y introduit alors peu à peu, en très petites quantités et en secouant bien, $1\frac{1}{4}$ parties de poudre de zinc. La chaleur dégagée par la réaction, après chaque addition de poudre de zinc, suffit parfaitement pour entretenir la réaction une fois introduite sans qu'il soit nécessaire de chauffer plus longtemps. Quand toute la poudre de zinc est introduite, on remet le ballon sur le bain-marie et chauffe encore environ une demi-heure à l'ébullition en secouant de temps en temps. On filtre alors au bouillon, concentre et fait cristalliser.

L'orthoazotoluol cristallise de l'alcool en paillettes rouges orangées, du nitrotoluol en gros prismes rouges foncés.

Pour transformer cet orthoazotoluol en orthohydrazotoluol, on le dissout à chaud dans un peu plus que juste la quantité nécessaire d'alcool et ajoute à la solution une quantité d'ammoniaque concentrée en solution aqueuse telle que le trouble formé se redissolve à chaud. A travers cette solution chaude colorée en rouge foncé on fait maintenant passer un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à ce que le liquide ait pris une coloration jaune claire. Par refroidissement ou plus vite par addition d'eau le dérivé hydrazoïque se sépare alors sous forme de fines aiguilles ou lamelles presque blanches que l'on sépare par filtration, lave à l'eau et exprime.

L'orthohydrazotoluol est maintenant introduit en petites portions et en remuant bien dans de l'acide chlorhydrique concentré (4 parties) et chaud. Quand tout le dérivé hydrazoïque est introduit on chauffe à l'ébullition et laisse refroidir.

dir. On filtre les cristaux, qui se sont séparés, à la pompe. Le précipité se compose principalement de chlorhydrate d'orthotolidine à côté d'un peu d'orthoazotoluol régénéré et d'une petite quantité de soufre. L'orthotolidine est purifiée par cristallisation de l'eau additionnée d'acide chlorhydrique. Le liquide fortement acide, qui contient encore beaucoup de chlorhydrate d'orthotolidine, a été concentré graduellement et laissé refroidir et cristalliser après chaque concentration. Le chlorhydrate d'orthotolidine se sépare sous forme de petites paillettes grises à reflet métallique. Après avoir renouvelé un certain nombre de fois cette opération, le liquide ne contient plus qu'une petite quantité d'orthotolidine dont on peut encore éliminer une partie en saturant le liquide par l'acide chlorhydrique gazeux. La quantité d'orthotolidine contenue en solution peut s'évaluer facilement en diazotant un échantillon du liquide, copulant en présence d'acétate de soude à l'acide α -naphthol- α -sulfonique et faisant un essai de teinture sur coton non mordancé avec le colorant obtenu, en ayant soin d'exécuter cette dernière opération en solution passablement étendue et de neutraliser exactement le bain ou de n'ajouter qu'un léger excès d'alcali. Tant que le liquide contient de la tolidine, le coton se teint directement en violet-bleu. Par concentration des eaux-mères il arrive un moment où il se sépare de petites aiguilles brunâtres groupées en mamelons. Elles constituent le chlorhydrate impur de la nouvelle base. A ce moment on arrête la concentration, rend alcalin et extrait à l'éther. La solution éthérée est séchée à la potasse caustique solide et puis distillée. Le résidu est chauffé jusqu'à 250° pour le débarrasser de l'orthotoluidine qui se forme en quantité à peu près aussi grande que la nouvelle base. Le résidu est repris par de l'acide dilué chaud, puis on rend alcalin, extrait à l'éther et précipite la solution éthérée séchée par la potasse au moyen de l'acide chlorhy-

drique gazeux et sec. Le chlorhydrate de la nouvelle base, que je propose d'appeler *Ditolyline*, se précipite alors sous forme de précipité formé de fines aiguilles blanches. On les filtre et les sèche sur un mélange de chlorure de calcium, de potasse caustique solide et de paraffine. Pour la purifier plus loin, on peut ou bien renouveler l'opération ou bien la dissoudre dans peu d'eau et précipiter la solution par l'acide chlorhydrique gazeux.

Je préfère ne pas distiller la base elle-même, ainsi que M. Schultz l'a fait pour la diphényline, attendu que cette distillation amène de grandes pertes par décompositions et qu'on ne parvient tout de même pas ainsi à une séparation complète de l'orthotolidine qui, ainsi que la benzdine, distille à l'état pur presque sans décomposition.

De chauffer à 250° a encore le but de détruire une matière colorante bleuâtre qui se forme à côté de la ditolyline, peut-être par oxydation de cette dernière.

Pour rechercher l'orthotolidine dans la ditolyline on peut aussi se servir d'une solution extrêmement étendue d'eau de brome. Le chlorhydrate d'orthotolidine pure se colore par ce réactif en bleu pur intense passant au vert, la ditolyline se colore en vert sale, moins intense, et passant au violet-rouge.

Le ditolyline forme un sulfate et un chlorhydrate facilement solubles. Ce dernier paraît se dissocier en partie par ébullition avec l'eau pure. En présence d'un excès d'acide chlorhydrique il s'oxyde bien moins facilement à l'air et cristallise en fines aiguilles blanches.

La ditolyline se diazote comme la benzdine et la tolidine sous l'influence de l'acide nitreux en donnant un dérivé tétrazoïque, qui se combine aux phénols, amines et leurs acides sulfoconjugués en donnant de magnifiques matières colorantes. Ces dernières ne tirent cependant pas, comme celles

de la benzidine et de l'orthotolidine, directement sur coton non mordancé, mais très bien sur laine. En ce point aussi la ditolyline se comporte comme la diphényline.

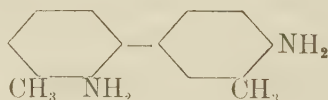
En traitant le chlorhydrate par l'alcali, la ditolyline est mise en liberté sous forme de flocons blancs, en solution concentrée en partie comme huile, se colorant rapidement à l'air en formant une masse grise violacée résineuse. Cette oxydation rapide ne permet pas de recristalliser la base et de prendre son point de fusion. Elle distille vers 400°.

La combustion du chlorhydrate de ditolyline, cristallisé en présence d'un excès d'acide chlorhydrique, a donné les résultats suivants :

0,1243 gr. de substance ont donné 11,4 cm³ d'azote à la température de 19° et sous la pression barométrique de 725^m/_m.

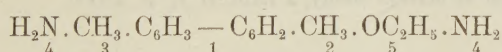
	Théorie pour (C ₁₄ H ₁₆ N ₂) ₂ HCl	Trouvé
N	9,83 %	10,05 %

Vu toutes les analogies que la ditolyline montre avec la diphényline, elle doit avoir, comme cette dernière, ses deux groupes amides en orthopara par rapport à la liaison commune entre les deux noyaux benzoliques. Les deux méthyles sont alors nécessairement en dimèta, ainsi que l'indique la formule de constitution :

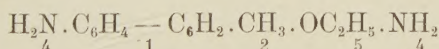


Les différentes bases décrites dans ce qui précède ont été diazotées et les dérivés tétrazoïques copulés avec les acides naphthionique, α -naphtol- α -sulfonique, β -naphtol-F-sulfonique et naphtolbisulfonique-R.

Les matières colorantes tétrazoïques ainsi obtenues ont été examinées au point de vue de leur pouvoir tinctorial sur coton non mordancé. Seules les bases diphényliques ayant les deux groupes amide en dipara vis-à-vis de la liaison diphénylique se sont montrées susceptibles de fournir des colorants directs, encore les colorants répondant à cette première condition ne tirent pas tous bien sur coton non mordancé. Ainsi l'entrée d'un groupe substituant en ortho par rapport à la liaison diphénylique diminue déjà sensiblement l'affinité du colorant pour la fibre végétale; cette affinité est cependant rehaussée par l'entrée d'un deuxième groupe en méta. Ainsi le diparadiamido-orthotolyle-éthoxymétatolyle :



tire mieux sur coton non mordancé que le diamidophényle-éthoxymétatolyle :



L'entrée enfin de deux groupes substituant en méta dans les deux noyaux, par rapport à la liaison diphénylique, atténue considérablement l'affinité de la matière colorante pour la fibre végétale.

Des bases diphényliques contenant les deux groupes amides en ortho et para, par rapport à la liaison diphénylique, aucune ne donne des colorants directs.

Ainsi les bases suivantes ont fourni des matières colorantes ne tirant pas sur coton non mordancé :

Diphényline..... $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$
_{4 1 2}

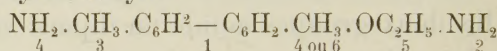
Ditolyline..... $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_3 \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$
_{4 3 3 2}

Bromediphényline..... $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Br} \cdot \text{NH}_2$
_{4 1 5 2}

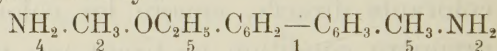
Iodediphényline..... $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{I} \cdot \text{NH}_2$
_{4 1 5 2}

Ethoxydiphényline. $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_1\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$
_{4 1 5 2}

o-p-Diamidoorthotolyléthoxymétatolyle :



o-p-Diamidoéthoxymétatolyle-métatolyle :



les suivantes fournissent des matières colorantes directes¹ :

Diméthyleéthoxybenzidine $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$
_{4 3 1 2 5 4}

Méthyleéthoxybenzidine .. $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_4$
_{4 1 2 5 4}

¹ Brevetées par la maison Geigy, à Bâle. D. R. P. 42006.

